

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 1 7 4 6 1

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 27 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C01G 55/00	ZAB		C01G 55/00	ZAB	
B01D 53/86	ZAB		B01J 23/89	ZAB	A
53/94			B01D 53/36	ZAB	
B01J 23/656				102	B
23/89	ZAB			102	H
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願平 7 - 5 1 8 1 2

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 2 月 15 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 9 6 7

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町 1 番 1 号

(71) 出願人 0 0 0 2 4 2 0 0 2

北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町 4 丁目 4 番 2 0 号

(72) 発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3 0 0 0 番

地 ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカル
センター内

(74) 代理人 弁理士 野口 繁雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 貴金属元素をペロブスカイト型構造の結晶格子中に入れることによって貴金属元素の分散度を増加させ、触媒活性等の特性を向上させる。

【構成】 La、Ce、Fe 及び Co のアルコキシアルコラートに有機溶媒としてトルエンを加えて攪拌し溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液としたものに、硝酸パラジウム水溶液を徐々に滴下し、沈澱を生成させる。その溶液を室温下で攪拌した後、減圧下でトルエンと水を反応系外に留去し、黒褐色の LaCeFeCoPd 酸化物の前駆体を得た。この前駆体の粘稠物を通風乾燥した後、空气中で電気炉で 600℃ で 2 時間熱処理してペロブスカイト型単一結晶相の La_{0.5}Ce_{0.5}Fe_{0.5}Co_{0.5}Pd_{0.5}O₃ 粉末を得た。

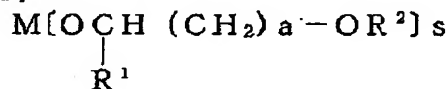
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_x$ (式中、A は La, Nd 及び Pr のうちの少なくとも 1 種、A' は Ce, Mg, Ca, Sr, Ba 及び Y のうちの少なくとも 1 種、B は Co, Mn, Fe, Ni, Cr, Cu 及び Zn うちの少なくとも 1 種、B' は Ru, Rh, Pd, Os, Ir 及び Pt からなる貴金属元素のうちの少なくとも 1 種、 $0 < x < 0.9$ 、 $0.01 < y < 0.2$ である) で示されるペロブスカイト型複合酸化物を構成する金属元素のうち、貴金属元素 B' を除く金属元素の下記式で示される金属アルコキシアルコラートを有機溶媒に溶解して混合アルコキシアルコラート溶液としたものを、前記ペロブスカイト型複合酸化物を構成する貴金属元素 B' の塩の水溶液により加水分解した後、有機溶媒及び水分を除去して前記ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体を形成する工程と、

前記前駆体を酸化雰囲気中、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成してペロブスカイト型複合酸化物とする工程と、を含むペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【化 1】



(式中、M は前記 A、A' 及び B のうちのいずれかの金属、R¹ は水素原子又は低級アルキル基、R² は低級アルキル基、a は 1～3 の整数、s は 2～3 の整数をそれぞれ示す。)

【請求項 2】 前記金属アルコキシアルコラートは金属メトキシアルコラートと金属エトキシアルコラートのうちのいずれかである請求項 1 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項 3】 前記金属メトキシアルコラートと金属エトキシアルコラートはエチレートとプロピレートの中のいずれかである請求項 2 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項 4】 前記有機溶媒はハイドロカーボン類、アルコール類、ケトン類及びエステル類のいずれかである請求項 1～3 のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】 前記有機溶媒はキシレン、トルエン及びベンゼンのうちのいずれかである請求項 4 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】 前記貴金属元素 B' の塩の水溶液は硝酸塩、塩化物、ジニトロジアンミン硝酸塩、ヘキサアンミン塩化物、ヘキサクロロ酸水和物及びシアン化カリウム塩の中のいずれかである請求項 1～5 のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造方法。

【請求項 7】 前駆体からペロブスカイト型複合酸化物を得る焼成温度が $500 \sim 600^\circ\text{C}$ である請求項 1～6 のいずれかに記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造

方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 及び酸化窒素 (NO_x) の浄化能力に優れ、排気ガス浄化用触媒や天然ガスなどの燃焼用触媒などとして利用されるペロブスカイト型複合酸化物を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 排気ガス浄化用三元触媒としてはアルミナ担体に Pt, Rh, Pd などの貴金属を担持した貴金属触媒が実用化されて広く使用されている。また、希土類金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から構成されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物に貴金属を共存させた触媒は、CO、HC 及び NO_x を浄化する安価な排気ガス浄化用三元触媒として実用化が期待されている (特開昭 59-87046 号公報、特開昭 60-82138 号公報、特開平 1-168343 号公報参照)。

【0003】 これらの触媒では微細なペロブスカイト型複合酸化物表面に Pd などの貴金属が分散された状態で担持されている。しかし、貴金属元素がペロブスカイト型複合酸化物の表面に担持された状態では、高温で使用され続けている間に貴金属元素が凝集体となり、貴金属元素の分散度が小さくなって触媒活性等の特性が劣化しやすい。

【0004】 そこで、貴金属元素の分散度を増加させて触媒活性等を向上させるために、貴金属元素をペロブスカイト型構造の結晶格子中に取り込む方法が提案されている。その 1 つの方法として、貴金属元素を含むペロブスカイト型複合酸化物を構成する金属元素の塩とクエン酸とを溶解した水溶液を調製し、その水溶液を乾燥させることにより金属元素とクエン酸との錯体を形成した後、その錯体を真空中又は不活性ガス中で 350°C 以上に加熱して仮焼成体を形成し、それを酸化雰囲気中で焼成することによりペロブスカイト型複合酸化物を形成する (特開平 6-100319 号公報参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本願発明は特開平 6-100319 号公報で提案された方法と同じく、貴金属元素をペロブスカイト型構造の結晶格子中に入れることによって貴金属元素の分散度を増加させ、触媒活性等の特性を向上させるためのものであるが、その方法とは異なる別の方法を提供することを目的とするものである。

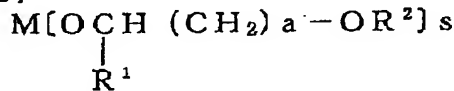
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の製造方法は、 $(A_{1-x}A'_x)(B_{1-y}B'_y)O_x$ (式中、A は La, Nd 及び Pr のうちの少なくとも 1 種、A' は Ce, Mg, Ca, Sr, Ba 及び Y のうちの少なくとも 1 種、B は Co, Mn, Fe, Ni, Cr, Cu 及び Zn うちの少なくとも 1 種、B' は Ru, Rh, Pd, Os, Ir 及び

P t かなる貴金属元素のうちの少なくとも1種、 $0 < x < 0.9$ 、 $0.01 < y < 0.2$ である)で示されるペロプスカイト型複合酸化物を構成する金属元素のうち、貴金属元素B'を除く金属元素の金属アルコキシアルコラートを有機溶媒に溶解して混合アルコキシアルコラート溶液としたものを、ペロプスカイト型複合酸化物を構成する貴金属元素B'の塩の水溶液により加水分解した後、有機溶媒及び水分を除去してペロプスカイト型複合酸化物の前駆体を形成する工程と、その前駆体を酸化雰囲気中、 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成してペロプスカイト型複合酸化物とする工程とを含んでいる。

【0007】金属アルコキシアルコラートとしては下記式で示される化合物を用いることができる。

【化2】



(式中、Mは上記のA、A'及びBのうちのいずれかの金属、R¹は水素原子又は低級アルキル基、R²は低級アルキル基、aは1～3の整数、sは2～3の整数をそれぞれ示す。) 金属アルコキシアルコラートは、その中でも金属メトキシアルコラートと金属エトキシアルコラートのうちのいずれかであることが好ましく、その金属メトキシアルコラートと金属エトキシアルコラートはエチレートとプロピレートの中のいずれかであることが好ましい。

【0008】また、有機溶媒としては、金属アルコキシアルコラート類を溶解し得るものであれば特に限定され

ランタンエトキシエチレート

$\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

セリウムエトキシエチレート

$\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

鉄エトキシエチレート

$\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

コバルトエトキシエチレート

$\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてトルエン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。

【0011】一方、貴金属塩の水溶液として硝酸パラジウム溶液(Pd分4.4wt%)12.1g(Pd換算で0.53g、0.005モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。この硝酸パラジウム水溶液を先の混合アルコキシアルコラート溶液中に室温下で約15分間かけて徐々に滴下した。硝酸パラジウム水溶液の滴下により直ちに褐色の沈殿が生成し、次第に粘稠となる。その溶液を室温下で2時間攪拌した後、減圧

ランタンエトキシエチレート

ることなく用いることができる。そのような有機溶媒として、具体的には例えば hidrocarbon 類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが挙げられ、溶解性や操作性を考慮すると、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類が好ましく用いられる。貴金属元素B'の塩の水溶液は硝酸塩、塩化物、ジニトロジアンミン硝酸塩、ヘキサアンミン塩化物、ヘキサクロロ酸水和物及びシアン化カリウム塩のうちのいずれかであることが好ましいが、それに限定されるものではない。

【0009】

【作用】貴金属元素はアルコキシアルコラートにするのが困難であるため水溶性の塩として水溶液にし、他の金属元素はアルコキシアルコラートとして有機溶媒に溶解させる。両者を混合し攪拌し有機溶媒と水分を除去すると、ペロプスカイト型複合酸化物を構成する金属元素が均一に混合した前駆体となる。その前駆体を大気などの酸化雰囲気中で焼成することにより、貴金属が結晶格子に取り込まれたペロプスカイト型複合酸化物が得られる。ペロプスカイト型複合酸化物結晶を形成するために 500°C 以上で焼成することが必要である。本発明の製造方法では 600°C 以下でも焼成が可能である。焼成温度を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ と低くすれば、製造設備の面からも有利となる。

【0010】

【実施例】

(実施例1)

$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_3$

貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

36.6g (0.09モル)

4.1g (0.01モル)

18.4g (0.057モル)

9.0g (0.038モル)

下で水分と有機溶媒のトルエンとを反応系外に留去し、黒褐色の LaCeFeCoPd 酸化物の前駆体を得た。

【0012】この前駆体の粘稠物をシャーレに移し、 60°C で24時間通風乾燥した後、空气中、電気炉で 600°C で2時間熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末は図1に示される粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_3$ のペロプスカイト型単一結晶相であり、比表面積は $30\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0013】(実施例2)

$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_3$

貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

36.6g (0.09モル)

La(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃ , セリウムエトキシエチレート	4.1 g (0.01モル)
Ce(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃ , マンガンエトキシエチレート	13.3 g (0.057モル)
Mn(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃ , コバルトエトキシエチレート	9.0 g (0.038モル)
Co(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃	

これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてキシレン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。

【0014】実施例1と同様に、貴金属塩の水溶液として硝酸パラジウム溶液(Pd分4.4wt%)12.1g(Pd換算で0.53g、0.005モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。この混合アルコキシアルコラート溶液と硝酸パラジウム水溶液とから実施例1と同じ方法により黒褐色のLaCeMnCo

ネオジムエトキシエチレート	24.7 g (0.06モル)
Nd(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃ , カルシウムエトキシエチレート	8.7 g (0.04モル)
Ca(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₂ , 鉄エトキシエチレート	16.8 g (0.052モル)
Fe(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃ , マンガンエトキシエチレート	8.4 g (0.036モル)
Mn(OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅) ₃	

実施例1と同様に、これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてトルエン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。

【0016】貴金属塩の水溶液として硝酸パラジウム溶液(Pd分4.4wt%)29.0g(Pd換算で1.27g、0.012モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。この混合アルコキシアルコラート溶液と硝酸パラジウム水溶液とから実施例1と同

プラセオジムメトキシエチレート	29.3 g (0.08モル)
Pr(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₃ , ストロンチウムメトキシエチレート	4.8 g (0.02モル)
Sr(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₂ , マンガンメトキシエチレート	18.5 g (0.09モル)
Mn(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₃	

【0018】実施例1と同様に、これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてトルエン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。貴金属塩の水溶液として硝酸パラジウム溶液(Pd分4.4wt%)24.2g(Pd換算で1.06g、0.01モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。

【0019】この混合アルコキシアルコラート溶液と硝酸パラジウム水溶液とから実施例1と同じ方法により黒

色Pd酸化物の前駆体を得、それを実施例1と同じ条件で熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末は図2に示される粉末X線回折の結果から、La_{0.5}Ce_{0.5}Mn_{0.5}Co_{0.5}Pd_{0.5}O₃のペロブスカイト型単一結晶相であり、比表面積は36m²/gであった。

【0015】(実施例3)

Nd_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}Pd_{0.5}O₃貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

24.7 g (0.06モル)
8.7 g (0.04モル)
16.8 g (0.052モル)
8.4 g (0.036モル)

じ方法により黒褐色のNdCaFeMnPd酸化物の前駆体を得、それを実施例1と同じ条件で熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末はNd_{0.5}Ca_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}Pd_{0.5}O₃のペロブスカイト型単一結晶相であり、比表面積は32m²/gであった。

【0017】(実施例4)

Pr_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Pd_{0.5}O₃貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

29.3 g (0.08モル)
4.8 g (0.02モル)
18.5 g (0.09モル)

褐色のPrSrMnPd酸化物の前駆体を得、それを実施例1と同じ条件で熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末はPr_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Pd_{0.5}O₃のペロブスカイト型単一結晶相であり、比表面積は29m²/gであった。

【0020】(実施例5)

La_{0.5}Ba_{0.5}Y_{0.5}Cu_{0.5}Cr_{0.5}Pt_{0.5}O₃貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

7

8

ランタンエトキシエチレート	8.1 g (0.02 モル)
$\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
バリウムエトキシエチレート	22.1 g (0.07 モル)
$\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
イットリウムエトキシエチレート	3.6 g (0.01 モル)
$\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
銅エトキシエチレート	11.6 g (0.048 モル)
$\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
クロムエトキシエチレート	15.3 g (0.048 モル)
$\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	

【0021】実施例1と同様に、これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてトルエン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。貴金属塩の水溶液としてジニトロジアンミン白金酸溶液(Pt分8.5wt%)9.2g(Pt換算で0.78g、0.004モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。

【0022】この混合アルコキシアルコラート溶液と白金塩水溶液とから実施例1と同じ方法により黒褐色のL 20

ランタン-1-メトキシ-2-プロピレート	32.5 g (0.08 モル)
$\text{La}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	
バリウム-1-メトキシ-2-プロピレート	6.3 g (0.02 モル)
$\text{Ba}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	
ニッケル-1-メトキシ-2-プロピレート	11.4 g (0.048 モル)
$\text{Ni}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	
コバルト-1-メトキシ-2-プロピレート	11.9 g (0.050 モル)
$\text{Co}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	

【0024】実施例1と同様に、これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてトルエン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。貴金属塩の水溶液として硝酸ロジウム溶液(Rh分4.478wt%)4.69g(Rh換算で0.21g、0.002モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。

【0025】この混合アルコキシアルコラート溶液と硝酸ロジウム水溶液とから実施例1と同じ方法により黒褐

ランタンエトキシエチレート	36.6 g (0.09 モル)
$\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
セリウムエトキシエチレート	4.1 g (0.01 モル)
$\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
コバルトエトキシエチレート	21.3 g (0.09 モル)
$\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	

【0027】実施例1と同様に、これらの金属アルコキシアルコラートを500ml容量の丸底フラスコに入れ、有機溶媒としてトルエン200mlを加えて攪拌し、溶解させて混合アルコキシアルコラート溶液とした。貴金属塩の水溶液としてジニトロジアンミン白金酸溶液(Pt分8.5wt%)11.5g(Pt換算で

aBaYCuCrPt酸化物の前駆体を得、それを実施例1と同じ条件で熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末は $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$ のペロブスカイト型単一結晶相であり、比表面積は $26\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0023】(実施例6)

$\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ 貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

色のLaBaNiCoRh酸化物の前駆体を得、それを実施例1と同じ条件で熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末は $\text{La}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Rh}_{0.1}\text{O}_3$ のペロブスカイト型単一結晶相であり、比表面積は $27\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0026】(実施例7)

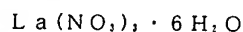
$\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Pt}_{0.1}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ 貴金属元素以外の金属元素のアルコキシアルコラートとして次のものを用意する。

0.98g、0.005モルに相当)及び硝酸ルテニウム溶液(Ru分3.930wt%)13.0g(Ru換算で0.51g、0.005モルに相当)に脱イオン水100mlを加えた水溶液を調製した。

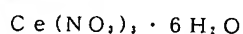
【0028】この混合アルコキシアルコラート溶液と白金塩及びルテニウム塩の混合水溶液とから実施例1と同

じ方法により黒褐色の LaCeCoPtRu 酸化物の前駆体を得、それを実施例1と同じ条件で熱処理して黒褐色の粉末を得た。その粉末は $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ のペロブスカイト型単一結晶相であり、比表面積は $23\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

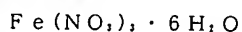
硝酸ランタン



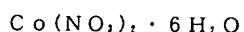
硝酸セリウム



硝酸第2鉄



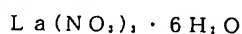
硝酸コバルト



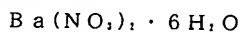
【0030】これらの金属塩を1000ml容量のビーカーに入れ、脱イオン化水300mlを加えて攪拌し溶解して混合水溶液とした。その水溶液に、硝酸パラジウム溶液(Pd分4.4wt%)12.1g(Pd換算で0.53g、0.005モルに相当)を加え、さらに攪拌して混合した。

【0031】その混合水溶液に、炭酸ナトリウム35gを溶解した水溶液500mlを中和共沈剤として滴下し、共沈物を得た。その共沈物を十分水洗し、濾過した

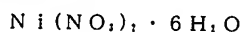
硝酸ランタン



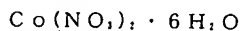
硝酸バリウム



硝酸ニッケル

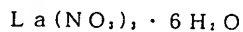


硝酸コバルト

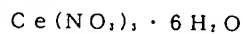


【0033】硝酸パラジウムに代えて硝酸ロジウム溶液(Rh分4.478wt%)4.69g(Rh換算で0.21g、0.002モルに相当)を用い、他は比較例aと同様の操作により実施例6に相当する組成の $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Rh}_{0.5}\text{O}_3$ の粉末を作成し

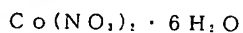
硝酸ランタン



硝酸セリウム



硝酸コバルト



【0035】硝酸パラジウムに代えてジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt分8.5wt%)11.5g(Pt換算で0.98g、0.005モルに相当)及び硝酸ルテニウム溶液(Ru分3.930wt%)13.0g(Ru換算で0.51g、0.005モルに相当)を用い、他は比較例aと同様の操作により実施例7に相当する組成の $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_3$ の粉末を作成した。その粉末の粉砕後の比表面積は $26\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0029】(比較例a)



比較例は共沈法により貴金属元素を含むペロブスカイト型複合酸化物を形成した例である。貴金属以外の構成金属塩として次のものを用意した。

39.0g(0.09モル)

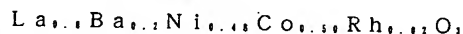
4.3g(0.01モル)

23.0g(0.057モル)

11.1g(0.038モル)

後、真空乾燥した。これを600℃で3時間大気中で焼成した後、粉砕し、その後800℃で5時間大気中で焼成し、さらに粉砕して実施例1に相当する組成の $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{O}_3$ の粉末を作成した。粉砕後の比表面積は $29\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0032】(比較例b)



貴金属以外の構成金属塩として次のものを用意した。

34.7g(0.08モル)

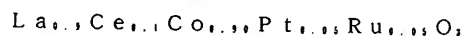
5.2g(0.02モル)

14.0g(0.048モル)

14.6g(0.05モル)

た。その粉末の粉砕後の比表面積は $24\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0034】(比較例c)



貴金属以外の構成金属塩として次のものを用意した。

39.0g(0.09モル)

4.3g(0.01モル)

26.2g(0.09モル)

【0036】実施例1~7及び比較例a~cで得られた粉末は、それぞれ別々に脱イオン水を加えてスラリーとし、さらにそれぞれの粉体20gに対してセリアゾル(多木化学株式会社の製品で、ニードラルW-10)を10gの割合で加えて攪拌した後、ハニカム状コージエライト担体(400セル/インチ²)に塗布した。それを乾燥した後、大気中で300℃で3時間焼成し、テスト用サンプルを得た。担体のハニカムサイズは直径30mmで長さが50mmである。

11

12

【0037】（耐久試験）下記のリッチガスとリーンガスを5秒毎に切り換えて900℃で30分、750℃で30分のサイクルを50回（50時間）繰り返して耐久

試験を行なった。触媒を通るガス流の空間速度（SV）は30,000/時間とした。

【0038】

	リッチガス	リーンガス
CO	2.6 %	0.7 %
H ₂ C(C ₂ 換算濃度)	0.19 %	0.19 %
H ₂	0.87 %	0.23 %
CO ₂	8 %	8 %
NO	0.17 %	0.17 %
O ₂	0.74 %	1.89 %
H ₂ O蒸気	10 %	10 %
N ₂	残部	残部

HCの内訳は、C₂H₄が0.15%、C₃H₈が0.04%であった。

【0039】（触媒活性の評価）上記のリッチガスとリーンガスを1秒毎に切り換えながら、テスト用ハニカムサンプルに流し、ガスを加熱し昇温していった。昇温速度は20℃/分とし、触媒入口付近のガス温を測定し制

御した。触媒活性の測定は耐久試験の前と後とで行なった。触媒を通るガス流の空間速度（SV）は30,000/時間とした。350℃におけるHCとCOの浄化率（%）を表1にまとめて示す。

【0040】

【表1】

	HC		CO	
	初期	耐久試験	初期	耐久試験後
実施例1	97	94	98	98
実施例2	99	97	99	98
実施例3	96	96	97	96
実施例4	97	96	97	97
実施例5	80	78	84	84
実施例6	91	88	96	94
実施例7	99	91	99	99
比較例a	82	63	91	89
比較例b	76	48	93	82
比較例c	83	67	96	92

【0041】HCに対する触媒活性は、初期状態においても耐久後においても比較例よりも実施例の方が優れている。COについては大幅な差は見られない。また、初期状態と耐久後のHCとCOの浄化率を比較すると、実施例での劣化は少なく、比較例での劣化は特にHCで大きく現れている。このように、耐久性においても本発明の方法による触媒は比較例のものよりも優れている。

【0042】窒素酸化物NO_xに対するテスト結果を示していないが、これはNO_xの浄化率は製造方法よりも貴金属元素の種類に大きく依存するためである。貴金属元素としてパラジウムを用いる場合にNO_xの浄化率が最も優れた結果になる。この発明によるペロブスカイト型複合酸化物はNO_xに対しても有効なものであり、三元触媒として作用するものである。

【 0 0 4 3 】

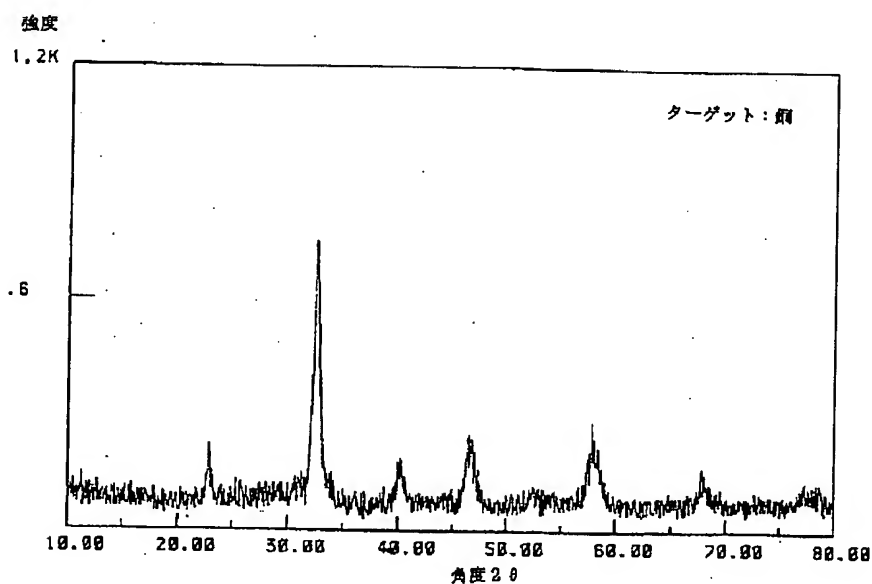
【発明の効果】本発明の方法で製造したペロブスカイト型複合酸化物は、貴金属元素が結晶格子に入り、触媒活性が優れ、耐久性も優れた触媒となる。

【図面の簡単な説明】

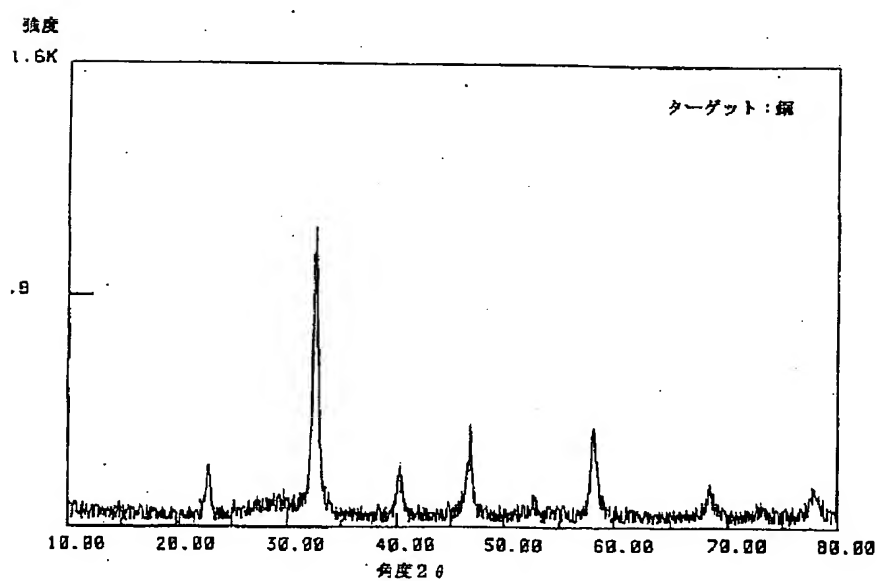
【図 1】実施例 1 により製造されるペロブスカイト型複合酸化物粉末の X 線回折結果を示すチャート図である。

【図 2】実施例 2 により製造されるペロブスカイト型複合酸化物粉末の X 線回折結果を示すチャート図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁰	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
				104 A
			B01J 23/64	104 A

(72) 発明者 金子 公良
神奈川県厚木市戸田 2 1 6 5 番地 北興化
学工業株式会社化成研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)